



Docket No.: T0203.0005/P005  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Kenji Horiuchi et al.

Application No.: 10/770,369

Confirmation No.:

Filed: February 3, 2004

Art Unit: N/A

For: DIAMOND HIGH BRIGHTNESS  
ULTRAVIOLET RAY EMITTING  
ELEMENT

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following  
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2001-236938	August 3, 2001

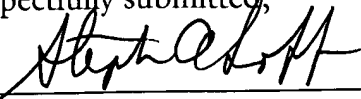
Application No.: 10/770,369

Docket No.: T0203.0005/P005

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: March 11, 2004

Respectfully submitted,

By 

Stephen A. Soffen

Registration No.: 31,063

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

2101 L Street NW

Washington, DC 20037-1526

(202) 785-9700

Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 8月 3日  
Date of Application:

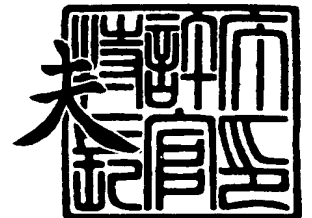
出願番号 特願2001-236938  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2001-236938]

出願人 東京瓦斯株式会社  
Applicant(s):

2004年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3012038

【書類名】 特許願

【整理番号】 TGF-402

【提出日】 平成13年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01S 3/16  
H01L 33/00

【発明の名称】 ダイヤモンド高輝度紫外線発光素子

【請求項の数】 33

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区海岸 1 - 5 - 2 0 東京瓦斯株式会社内

    【氏名】 堀内 賢治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区海岸 1 - 5 - 2 0 東京瓦斯株式会社内

    【氏名】 中村 和郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区海岸 1 - 5 - 2 0 東京瓦斯株式会社内

    【氏名】 石倉 威文

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区本郷 7 - 3 - 1 東京大学内

    【氏名】 永井 正也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区本郷 7 - 3 - 1 東京大学内

    【氏名】 島野 亮

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都文京区本郷 7 - 3 - 1 東京大学内

    【氏名】 五神 真

【特許出願人】

    【識別番号】 000220262

    【氏名又は名称】 東京瓦斯株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100077481

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 谷 義一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088915

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 和夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013424

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9307743

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ダイヤモンド高輝度紫外線発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ダイヤモンド結晶を高密度励起することにより形成されたキャリア高密度相を発光機構としたことを特徴とするダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 2】 前記高密度励起の強度として、キャリア密度を  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上、または電流密度を  $100 \text{ A cm}^{-2}$  以上としたことを特徴とする請求項 1 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 3】 前記高密度励起を行う領域を空間的に  $0.01 \text{ cm}^2$  以下に制限したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 4】 前記高密度励起を行う領域をエッチングにより形成したことを特徴とする請求項 3 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 5】 前記高密度励起を行う領域の空間的限定を、ダイヤモンド孤立粒子により形成したことを特徴とする請求項 3 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 6】 電子-正孔液滴を用いた場合には  $170 \text{ K}$  以下、電子-正孔プラズマを用いた場合には  $160 \text{ K}$  以上に温度を制御する機構を設けたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 7】 前記キャリアの空間的な閉込機構を設けたことを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 8】 前記キャリアの空間的な閉込機構として、電気的特性の異なる 2 層以上の複数層を積層したことを特徴とする請求項 7 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 9】 前記キャリアの空間的な閉込機構として、pn 接合または pin 接合を有することを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 10】 前記 pn 接合または pin 接合において、p 型層にホウ素

ドーパダイヤモンドを用いたことを特徴とする請求項 9 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 11】 前記 p n 接合または p i n 接合において、n 型層にリンドーパダイヤモンドまたはイオウドーパダイヤモンドを用いたことを特徴とする請求項 9 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 12】 前記 p n 接合または p i n 接合において、p 型層及び n 型層上に電極を設けた構造であることを特徴とする請求項 9 乃至 11 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 13】 前記電極が Ti であることを特徴とする請求項 12 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 14】 前記ダイヤモンドの全体または一部の同位体組成比を制御したことを特徴とする請求項 1 乃至 13 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 15】 前記ダイヤモンドの同位体組成比の制御において、 $^{12}\text{C}$  または  $^{13}\text{C}$  純度を 90% 以上にしたことを特徴とする請求項 14 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 16】 前記閉込機構を形成するための、結晶中の一部に導入する結晶欠陥を、不純物ドーピング、中性子線照射、歪み導入のいずれか 1 つ以上の方法により行うことを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 17】 ダイヤモンド基板を有し、該ダイヤモンド基板自体がヒートシンクとして機能することを特徴とする請求項 1 乃至 16 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 18】 前記ダイヤモンド結晶の窒素濃度が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 17 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 19】 前記ダイヤモンド結晶のホウ素濃度が 100 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 18 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 20】 光共振器を有し、レーザ動作することを特徴とする請求項 1 乃至 19 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 21】 前記光共振器を構成する反射鏡の反射波長及び共振器長が、EHD または EHP の発光波長に最適化されていることを特徴とする請求項 20 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 22】 前記光共振器を構成する反射鏡面がエッチングにより形成されていることを特徴とする請求項 20 又は 21 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 23】 前記光共振器を構成する反射鏡面が(111) 劈開面により形成されていることを特徴とする請求項 20 又は 21 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 24】 前記光共振器を構成する反射鏡面が孤立粒子の自立面により形成されていることを特徴とする請求項 20 又は 21 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 25】 前記共振器が微小球により構成されていることを特徴とする請求項 20 乃至 24 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 26】 前記光共振器を構成する反射鏡が Al 膜からなることを特徴とする請求項 20 乃至 25 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 27】 前記共振器を構成する反射鏡が誘電体多層膜からなることを特徴とする請求項 20 乃至 25 いずれかに記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子。

【請求項 28】 請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする殺菌装置。

【請求項 29】 請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を蛍光体励起光源として用いたことを特徴とする照明装置。

【請求項 30】 請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を情報読み取り用光源として用いたことを特徴とする光ディスク装置。

【請求項 31】 請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光



素子を光源として用いたことを特徴とする半導体リソグラフィ露光装置。

【請求項 3 2】 請求項 1 乃至 2 7 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする半導体パターン検査装置。

【請求項 3 3】 請求項 1 乃至 2 7 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする医療用レーザメス装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ダイヤモンド高輝度紫外線発光素子に関し、より詳細には、ダイヤモンドのキャリア高密度相を発光機構としたダイヤモンド高輝度紫外線発光素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般に、ダイヤモンドの固有発光は、波長 2 3 0 ~ 2 5 0 n m の紫外域にあり、紫外 E L 素子として利用されている。特に、自由励起子再結合発光を利用する素子に関しては、特開 2 0 0 0 - 3 4 0 8 3 7 号公報及び特開 2 0 0 0 - 3 4 9 3 3 0 号公報に記載されている。

【 0 0 0 3 】

特開 2 0 0 0 - 3 4 0 8 3 7 号公報のものは、ダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光が支配的な電流注入励起発光素子を、気相合成ダイヤモンドを用いて作製したものであり、また、特開 2 0 0 0 - 3 4 9 3 3 0 号公報のものは、ダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光が支配的な電流注入励起発光素子を、ダイヤモンド M I S (Metal-Insulator-Semiconductor; 金属-絶縁体-半導体) 構造を用いて作製したものである。

【 0 0 0 4 】

また、ダイヤモンドレーザに関する従来例を記載したものとしては、特開平 6 - 9 7 5 4 0 号公報や特開平 1 1 - 2 9 8 0 8 5 号公報がある。特開平 6 - 9 7 5 4 0 号公報のものは、紫外線領域で発振する固体レーザに関するもので、ダイヤモンド結晶をレーザ発光の媒質とし励起子発光によって、波長 2 2 5 n m 以上

で 300 nm 以下のレーザ光を発生するものである。また、特開平 11-298085 号公報のものは、300 nm 以下の短波長のレーザ光を得るようにした紫外線レーザ素子に関するもので、第 1 電極と、この第 1 電極上に形成された第 1 ダイヤモンド層と、この第 1 ダイヤモンド層上に形成されたボロンドープダイヤモンドからなる発光層と、この発光層上に形成された第 2 ダイヤモンド層と、この第 2 ダイヤモンド層上に形成された第 2 電極と、第 1 電極と第 2 電極に接続された電源とを備え、第 1 ダイヤモンド層及び第 2 ダイヤモンド層は、発光層よりも高い抵抗値を有するようにしたものである。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、一般にダイヤモンド高輝度発光素子、特にレーザ素子においては、発光機構とその利用方法に関する検討が不可欠であるが、上述した公報ではその検討がなされていない。すなわち、結晶性の優れたダイヤモンドでは、各種励起により励起子発光と呼ばれる発光を示すものの、励起子発光では非常に高効率な発光、特にレーザ動作は期待できない。一方、ダイヤモンドを高密度励起すると、励起子は高密度相と呼ばれるプラズマ状態に解離することが知られている。しかし、それを実際のデバイスに適用する方法や、その詳細な特性については知られていない。

#### 【0006】

以下、より詳細に説明する。

上述した従来例では、結晶性が高く不純物濃度が抑制されたダイヤモンド結晶は、電子線やキャリア注入による励起によって、励起子発光と呼ばれる発光を起こす。励起子とは、結晶中に各種励起により発生した電子と正孔が対を成して存在するものをいうが、この励起子を構成する電子と正孔が再結合するときに発光を生じる。励起子発光の波長は、結晶温度と不純物によって決まっており、例えば、室温での自由励起子は、235 nm に主ピーク、242 nm、249 nm などに副ピークを持った発光を示す。しかし、間接遷移型のバンド構造を有するダイヤモンドでは、励起子発光もまた間接遷移であって、従って、あまり高い発光効率は期待できない。さらには、原理上光学利得がないため、レーザ動作は実現

できない。

#### 【0 0 0 7】

以上は、低密度の励起を良質なダイヤモンド結晶に行った場合に、励起子発光が得られるということである。一方、ダイヤモンドでキャリア密度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるような高密度の励起を行った場合には、励起子はもはやその対の状態を維持することができなくなり、解離してプラズマ状態になることが知られている (K. Thonke, R. Schliesing, N. Teolov, H. Zacharias, R. Sauer, A. M. Zaitsev, H. Kanda, and T. R. Anthony, Diamond Related Materials, vol. 9, p. 428(2000).)。この高密度相は電子-正孔プラズマ (electron-hole plasma; EHP) と呼ばれる形態をとり、また、170 K以下の温度では一部が液体状態に凝縮した電子-正孔液滴 (electron-hole droplet; EHD) に相転移して、それぞれ独特な発光特性を示す。ここでは、このEHPとEHDを総称して、ダイヤモンドのキャリア高密度相と呼ぶ。しかし、そのスペクトル以外、現在までにこの高密度相がどのような発光特性を持つかは開示されておらず、ましてやデバイスに応用するための手段については知られていない。

#### 【0 0 0 8】

例えば、特開平6-97540号公報には、励起子発光を生じさせる励起方法としては、MIS接合、ヘテロ構造などのダイヤモンドに設けた電氣的接合に電界を印加してダイヤモンド中にキャリアを注入する方法を掲げており、単位面積あたり  $0.1 \text{ W/cm}^2$  以上の強力な励起を行ったとしているが、この励起強度は高密度相を得るためには不十分である。また、液体窒素温度 (77 K) 以下の低温にした方が望ましいとしているが、高密度相 (この場合はEHD) の発光効率は低下するため、130 K近辺もしくはそれ以上が望ましい。さらに、 $7 \times 3 \text{ mm}^2$  の大きさの面に向けて、加速電圧25 KV、電流0.6 mAの電子ビームを約0.02秒間照射することを1秒間隔で繰り返したとしているが、励起のための電流密度は  $0.03 \text{ A/cm}^2$  であり、キャリア高密度相の実現には不十分である。またその実施例において、平均25 ppm程度の窒素およびホウ素を含むIb型ダイヤモンド単結晶を用いているが、当該結晶中の窒素濃度が高すぎるために、キャリア高密度相を発光機構として用いることはできないという問題が

ある。

#### 【0009】

また、特開平11-298085号公報に記載のものは、波長300nm以下で発光するMIS構造レーザと電極バッファ絶縁層との組み合わせであり、ここで電極バッファ絶縁層は、励起子発光強度を高めるための結晶欠陥低減を目的として用いられており、高密度相を実現するための構造とはなっていない。また、ダイヤモンドは間接遷移であるため、直接遷移型の従来材料の構成（共振器＋冷却器＋励起方法）を踏襲するだけでは、高効率な発光素子、特にレーザ素子を実現することはできない。

#### 【0010】

本発明は、以上のような問題に鑑み、ダイヤモンド高密度相の特性を独自の方法によって詳しく調べた結果なされたものである。具体的には、ダイヤモンドの高密度相が高い発光効率を持つことを見出したもので、特に、間接遷移半導体の固有発光では初めて、高密度相の光学利得を有することを見出し、これをダイヤモンド紫外線レーザの利得機構に応用したものである。

#### 【0011】

本発明の目的とするところは、この優れた特長を有するダイヤモンド高密度相を発光機構としたダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、このような目的を達成するために、請求項1に記載の発明は、ダイヤモンド結晶を高密度励起することにより形成されたキャリア高密度相を発光機構としたことを特徴とする。なお、ここで高輝度紫外線発光素子とは、自然放光を用いる発光素子（LEDなど）と、誘導放光を利用するレーザ素子との両方を含むものとする。

#### 【0013】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、前記高密度励起の強度として、キャリア密度を $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上、または電流密度を $100 \text{ A cm}^{-2}$ 以上としたことを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

また、請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は 2 に記載の発明において、前記高密度励起を行う領域を空間的に  $0.01\text{ cm}^2$  以下に制限したことを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

また、請求項 4 に記載の発明は、請求項 3 に記載の発明において、前記高密度励起を行う領域をエッチングにより形成したことを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

また、請求項 5 に記載の発明は、請求項 3 に記載の発明において、前記高密度励起を行う領域の空間的限定を、ダイヤモンド孤立粒子により形成したことを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

また、請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の発明において、電子-正孔液滴を用いた場合には  $170\text{ K}$  以下、電子-正孔プラズマを用いた場合には、 $160\text{ K}$  以上に温度を制御する機構を設けたことを特徴とする。

## 【 0 0 1 8 】

また、請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の発明において、前記キャリアの空間的な閉込機構を設けたことを特徴とする。

## 【 0 0 1 9 】

また、請求項 8 に記載の発明は、請求項 7 に記載の発明において、前記キャリアの空間的な閉込機構として、電気的特性の異なる 2 層以上の複数層を積層したことを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

また、請求項 9 に記載の発明は、請求項 7 又は 8 に記載の発明において、前記キャリアの空間的な閉込機構として、 $p-n$  接合または  $p-i-n$  接合を有することを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

また、請求項 10 に記載の発明は、請求項 9 に記載の発明において、前記  $p-n$  接合または  $p-i-n$  接合において、 $p$  型層にホウ素ドーパダイヤモンドを用いたこ

とを特徴とする。

【0022】

また、請求項11に記載の発明は、請求項9に記載の発明において、前記pn接合またはpin接合において、n型層にリンドープダイヤモンドまたはイオウドープダイヤモンドを用いたことを特徴とする。

【0023】

また、請求項12に記載の発明は、請求項9乃至11いずれかに記載の発明において、前記pn接合またはpin接合において、p型層及びn型層上に電極を設けた構造であることを特徴とする。

【0024】

また、請求項13に記載の発明は、請求項12に記載の発明において、前記電極がTiであることを特徴とする。

【0025】

また、請求項14に記載の発明は、請求項1乃至13いずれかに記載の発明において、前記ダイヤモンドの全体または一部の同位体組成比を制御したことを特徴とする。

【0026】

また、請求項15に記載の発明は、請求項14に記載の発明において、前記ダイヤモンドの同位体組成比の制御において、 $^{12}\text{C}$ または $^{13}\text{C}$ 純度を90%以上にしたことを特徴とする。

【0027】

また、請求項16に記載の発明は、請求項7又は8に記載の発明において、前記閉込機構を形成するための、結晶中の一部に導入する結晶欠陥を、不純物ドーピング、中性子線照射、歪み導入のいずれか1つ以上の方法により行うことを特徴とする。

【0028】

また、請求項17に記載の発明は、請求項1乃至16いずれかに記載の発明において、ダイヤモンド基板を有し、該ダイヤモンド基板自体がヒートシンクとして機能することを特徴とする。

## 【 0 0 2 9 】

また、請求項 1 8 に記載の発明は、請求項 1 乃至 1 7 いずれかに記載の発明において、前記ダイヤモンド結晶の窒素濃度が 1 0 p p m 以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 3 0 】

また、請求項 1 9 に記載の発明は、請求項 1 乃至 1 8 いずれかに記載の発明において、前記ダイヤモンド結晶のホウ素濃度が 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 3 1 】

また、請求項 2 0 に記載の発明は、請求項 1 乃至 1 9 いずれかに記載の発明において、光共振器を有し、レーザ動作することを特徴とする。

## 【 0 0 3 2 】

また、請求項 2 1 に記載の発明は、請求項 2 0 に記載の発明において、前記光共振器を構成する反射鏡の反射波長及び共振器長が、E H D または E H P の発光波長に最適化されていることを特徴とする。

## 【 0 0 3 3 】

また、請求項 2 2 に記載の発明は、請求項 2 0 又は 2 1 に記載の発明において、前記光共振器を構成する反射鏡面がエッチングにより形成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 3 4 】

また、請求項 2 3 に記載の発明は、請求項 2 0 又は 2 1 に記載の発明において、前記光共振器を構成する反射鏡面が ( 1 1 1 ) 劈開面により形成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 3 5 】

また、請求項 2 4 に記載の発明は、請求項 2 0 又は 2 1 に記載の発明において、前記光共振器を構成する反射鏡面が孤立粒子の自立面により形成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 3 6 】

また、請求項 2 5 に記載の発明は、請求項 2 0 乃至 2 4 いずれかに記載の発明

において、前記共振器が微小球により構成されていることを特徴とする。

【0037】

また、請求項 26 に記載の発明は、請求項 20 乃至 25 いずれかに記載の発明において、前記光共振器を構成する反射鏡が A1 膜からなることを特徴とする。

【0038】

また、請求項 27 に記載の発明は、請求項 20 乃至 25 いずれかに記載の発明において、前記共振器を構成する反射鏡が誘電体多層膜からなることを特徴とする。

【0039】

また、請求項 28 に記載の発明は、請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする殺菌装置である。

【0040】

また、請求項 29 に記載の発明は、請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を蛍光体励起光源として用いたことを特徴とする照明装置である。

【0041】

また、請求項 30 に記載の発明は、請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を情報読み取り用光源として用いたことを特徴とする光ディスク装置である。

【0042】

また、請求項 31 に記載の発明は、請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする半導体リソグラフィ露光装置である。

【0043】

また、請求項 32 に記載の発明は、請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする半導体パターン検査装置である。

【0044】

また、請求項 33 に記載の発明は、請求項 1 乃至 27 に記載のダイヤモンド高



輝度紫外線発光素子を光源として用いたことを特徴とする医療用レーザーメス装置である。

#### 【0045】

このように本発明によれば、高密度の励起と良質なダイヤモンドとの組み合わせによって、キャリア高密度相が安定に存在し、かつ従来の低密度な励起のものより高い発光効率が可能である。

#### 【0046】

ここで高密度の励起とは、デバイス内のキャリア密度が、局所的に  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を越えるような状態を実現するような励起である。これは  $100 \text{ A cm}^{-2}$  以上の大電流を流したときの励起密度に相当する。

#### 【0047】

また、良質のダイヤモンドとは、欠陥や意図しない不純物が充分少なく、室温下の低密度励起により、明瞭な自由励起子再結合発光が観測されるような結晶を意味する。つまり、ダイヤモンド結晶の窒素濃度が  $10 \text{ ppm}$  以下で、ホウ素濃度が  $100 \text{ ppm}$  以下であることを意味する。

#### 【0048】

また、具体的なデバイスの構造は、後述する図2及びその説明箇所に示されているように、そのデバイスの主な動作条件は、高密度相が安定に存在するような、励起密度や温度を満たすことである。つまり、高密度励起の強度として、キャリア密度を  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上、または電流密度を  $100 \text{ A cm}^{-2}$  以上とすること、また、温度最適化として、EHDで  $170 \text{ K}$  以下で高密度相、またはEHPで  $160 \text{ K}$  以上で高密度相となること、さらに、ダイヤモンド基板を有し、このダイヤモンド基板自体がヒートシンクとして機能することである。

#### 【0049】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施例について説明する。

上述したように、ダイヤモンドの発光機構について検討した結果、高密度の励起を良質なダイヤモンドに行った場合には、キャリアの高密度相が安定に存在し、かつ高い発光効率を示すことを見出した。

## 【0050】

図1は、ダイヤモンドの高密度励起フォトルミネセンスのスペクトルを示す図である。上段(a)は温度80 K、下段(b)は温度286 Kで測定を行っている。(a)、(b)ともに励起強度が低い( $I_0$ 、 $3I_0$ )時には、235 nmと242 nmにピークを有する自由励起子再結合発光が現れている。しかし、励起強度を増加して、高密度励起( $340I_0$ 、 $377I_0$ )を行ったときには、前述した2つのピークの間に新たな発光帯が現れていることがわかる。ここでは波長202 nmのパルスレーザを励起光源として用いており、 $I_0 = 0.12 \text{ mJ cm}^{-2}$ である。

## 【0051】

この新発光帯は、高密度励起状態では自由励起子が解離し、プラズマ状態に相転移することで形成されたものである。(b)の場合は高温なので、電子・正孔プラズマ(EHP)の状態になっている。一方、(a)の場合には低温なので、プラズマが凝縮して、電子・正孔液滴(EHD)の状態になっている。EHPがEHDに変化する境界温度は、測定上の誤差を含むために正確に決定することが困難だが、EHDはおおよそ170 K以下の温度で、EHPはおおよそ160 K以上の温度で、それぞれ存在することを発明者らは実験的に見出した。また、EHP・EHDが形成されるキャリア密度の閾値は、おおよそ $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることも確認した。このキャリア密度は、EHP又はEHDを発光素子の発光機構として利用するための必要最低限の値と見なすことができる。

## 【0052】

高密度相は、誘導放出による光学利得を有することも、本発明で初めて見出した。この理由は、以下の2つと考えられる。まずその一つは、ダイヤモンドは約5.5 eVのワイドギャップを有することから、発光性結合定数が大きく、かつEHPやEHDによる吸収が小さいことである。もう一つは、高密度相では、励起子間に相互作用が働くために新たな吸収帯が形成され、その結果として誘導放出係数が大きくなることである。この結果として、間接遷移半導体ではレーザは構成できないという従来の常識が覆されたものである。

## 【0053】

ダイヤモンド励起子の高密度相を発光機構とする紫外線発光素子及びレーザ素子を実現するための要件を以下に説明する。

#### 【0 0 5 4】

##### <励起強度>

キャリア密度  $1 0 2 0 \text{ cm}^{-3}$  以上、または電流密度  $1 0 0 \text{ A cm}^{-2}$  以上とする。これは、ダイヤモンドの自由励起子が高密度相になるために最低限必要な励起密度である。電流密度は、そのキャリア密度を達成するために最低限必要な値である。

#### 【0 0 5 5】

##### <励起領域を空間的に制限する>

現実的に投入可能な励起エネルギーには限界があり、また高エネルギー励起によって素子は発熱するために温度制御が困難になる。従って高密度励起を行うためには、励起空間を制限する必要がある。

(1) 励起領域は、 $0. 0 1 \text{ cm}^{-2}$  以下であることが望ましい。これは、電源装置の性能・価格面の制約から駆動電流は  $1 \text{ A}$  程度が望ましく、この電流量で  $1 0 0 \text{ A cm}^{-2}$  以上の励起を行うためには、励起領域面積を  $0. 0 1 \text{ cm}^{-2}$  以下にする必要が生じるためである。

(2) 励起領域をエッチングにより形成する。励起領域の制限は、エッチングでメサ構造を作製することによって達成できる。エッチングの方法としては、反応性イオンエッチング (R I E)、電子ビームエッチング、イオンビームエッチング、レーザエッチングなどを用いることができる。

(3) 励起領域は、ダイヤモンド孤立粒子を用いることで制限できる。孤立粒子とは、気相成長法により作成可能な、 $1 0 0 \mu \text{ m}$  以下のサイズのダイヤモンド微粒子を意味する。例えば、特開平 9 - 5 9 0 9 1 号公報には、自立面を持ったダイヤモンド孤立粒子の作製方法について開示されている。

#### 【0 0 5 6】

##### <温度最適化>

高密度相は、温度により E H D・E H P と異なる形態をとり、かつ動作波長などの発光特性が変化するため、ダイヤモンド媒質の温度を精密にコントロールす

る必要がある。

(1) E H D 最適温度を 1 7 0 K 以下とする。これは E H D の最適温度である。

(2) E H P 最適温度を 1 6 0 K 以上とする。これは E H P の最適温度である。

#### 【0 0 5 7】

＜キャリアの空間的な閉込構造を設ける＞

高密度相を発光機構に用いるためには、そのキャリアの空間的な閉込構造を設けることが望ましい。

#### 【0 0 5 8】

＜閉込機構＞

(1) 電氣的な特性の異なる 2 層以上の相を積層した構造とする。ダイオード構造は、高密度相を実現するための電氣的構造として適する。特に、高品質な閉込構造としては、p n 接合または p i n 接合が使用可能である。

(2) p 型ドーパントとしてホウ素 (B) を用いる。ダイヤモンドの p 型化方法としては、ホウ素添加や表面水素終端が知られている。高品質な p 型ダイヤモンドとしては、ホウ素添加が望ましい。

(3) n 型ドーパントとしてリン (P) やイオウ (S) を用いる。ダイヤモンドの n 型化方法としては、リン・イオウ・リチウム (L i) などの添加が知られている。高品質な n 型ダイヤモンドとしては、このうちリン・イオウの添加が望ましい。

(4) 電流注入による励起を行うために、p n または p i n 接合の、p 型部と n 型部とに電極を設ける。電極材料としては、ダイヤモンドとオーミック接触をとることが容易な T i が望ましい。

#### 【0 0 5 9】

＜複数層の 1 層以上の同位体組成比を制御＞

(1) ダイヤモンドにおいては、その構成原子である炭素の同位体組成比をかせると、熱伝導率とバンドギャップが変化することが知られている（参照：A. T. Collins, S. C. Lawson, G. Davies and H. Kanda, Physical Review Letter, vol. 65, p. 891(1990)）。従って、同位体組成比を変えた層を複数組み合わせることで、キャリアの空間的な閉込構造に適用可能である。

(2) 同位体組成比制御を  $^{12}\text{C}$  または  $^{13}\text{C}$  純度 90% 以上とする。層間のバンドギャップ差を大きくとるためには、 $^{12}\text{C}$  または  $^{13}\text{C}$  純度を大きくすることが望ましい。また、温度制御の観点からも、ダイヤモンドの熱伝導率を高い値に保つ必要があり、このためにも  $^{12}\text{C}$  または  $^{13}\text{C}$  純度を高くすることが望ましい。

#### 【0060】

##### <閉込機構>

意図的に素子構成結晶中の一部に導入した欠陥を作製する。キャリアの空間的な閉込機構、特に EHD の生成の核としては、結晶欠陥を意図的にコントロールして微量導入し、その性質を利用することも可能である。

- (1) 結晶欠陥は、不純物ドーピングを行うことで導入できる。
- (2) 結晶欠陥は、中性子線照射を行うことで導入できる。
- (3) 結晶欠陥は、結晶に応力をかけて歪ませることで導入できる。

#### 【0061】

##### <ダイヤモンド基板自体がヒートシンクとして機能>

高密度相を発光機構とするためには温度制御が重要であり、そのためには室温で全物質中最高の熱伝導率を持つダイヤモンドをヒートシンクとして利用することが望ましい。

#### 【0062】

##### <結晶品質規定>

結晶中の不純物はキャリア高密度相の形成・発光を阻害するため、結晶中の不純物濃度は低い方が望ましい。しかし電気伝導性を得るためにはドーパント添加は必要であり、両者の兼ね合いで望ましい不純物濃度が決定される。

(1) 結晶は窒素濃度 10 ppm 以下とする。窒素は励起子高密度相の発光を阻害するのみであることから、低濃度であるほど望ましい。実験検討結果から、10 ppm がその閾値であることを見出した。

(2) 結晶はホウ素濃度 100 ppm 以下とする。高濃度のドーパントは高密度相の発光を阻害するが、電気特性の制御には必要である。実験検討結果から、ホウ素濃度は 100 ppm までは、高密度相の発光が得られることから、その上限

値を設定した。

### 【0063】

#### <共振器最適化>

高密度層は、温度により EHD・EHP と異なる形態をとり、かつ動作波長などの発光特性が変化するため、レーザ素子における共振器は場合に応じて最適化する必要がある。

(1) 反射鏡反射波長を EHD 波長に最適化する。共振器長  $d$  は、希望する EHD 波長  $\lambda$  に対し、 $d = m\lambda / 2n$ 、 $m = 1, 2, 3, \dots$  と設定する ( $n$  は媒質ダイヤモンドの屈折率)。

(2) 反射鏡反射波長を EHP 波長に最適化する。共振器長  $d$  は、希望する EHP 波長  $\lambda$  に対し、 $d = m\lambda / 2n$ 、 $m = 1, 2, 3, \dots$  と設定する ( $n$  は媒質ダイヤモンドの屈折率)。

(3) 共振器端面はエッチング形成する。共振器端面をエッチングにより形成することが可能である。

(4) 共振器端面は (111) 劈開面である。共振器端面をダイヤモンド (111) 面の劈開により形成することが可能である。

(5) 共振器はダイヤモンド孤立粒子自立面である。共振器端面を気相合成ダイヤモンドの孤立粒子の自立面により形成することが可能である。

(6) 共振器はダイヤモンド微小球である。この微小球は、高いクオリティファクターを持つ光共振器が形成できることが知られている (J.W.S.Rayleigh 著、「Theory of Sound vol.II」、Dover Publication (New York)、1945)。これを本発明のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子に適用することが可能である。

(7) 共振器反射鏡は誘電体多層膜または Al 膜で構成する。共振器鏡を誘電体多層膜または Al 膜で形成することが可能である。

(8) 共振器長は  $50\mu\text{m}$  以上である。間接遷移半導体を用いたレーザーは、媒質での利得・損失がともに小さい。従って共振器鏡での反射損失の影響を小さくするためには、共振器長は  $50\mu\text{m}$  以上にすることが望ましい。

### 【0064】

上述したダイヤモンド高輝度紫外線発光素子は、効率よく高輝度な単波長の紫

外線を発光することが可能である。波長 230-250 nm の紫外線は、集光スポット径が小さく、空間的な分解能が高い。また、生物組織に対して、高い化学的反応性を持っている。

#### 【0065】

こうしたメリットを活用して、上述したダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を光源として、殺菌装置、照明装置における蛍光体励起、光ディスク装置における情報読み取り、半導体リソグラフィ露光装置、半導体パターン検査装置、医療用レーザメス装置に適用可能である。この結果、従来装置に比べて、飛躍的に高性能・安価・安全・簡易な各種装置を得ることができる。

#### 【0066】

##### [実施例 1]

図 2 は、本発明のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子の一実施例を示す構成図で、具体的にはダイヤモンド同位体 p i n 接合ダイオードで、EHP（電子-正孔プラズマ）を利用した場合の実施例を示している。図中符号 1 は、 $^{12}\text{C}$  i 型ダイヤモンド基板（基板兼ヒートシンク）で、2 は  $^{12}\text{C}$  i 型ダイヤモンド基板 1 上に形成された  $^{13}\text{C}$  n 型ダイヤモンド層、3 は  $^{13}\text{C}$  n 型ダイヤモンド層 2 上に形成された  $^{12}\text{C}$  i 型ダイヤモンド層（高密度相である発光層）、4 は  $^{12}\text{C}$  i 型ダイヤモンド層 3 上に形成された  $^{13}\text{C}$  p 型ダイヤモンド層、5 は  $^{12}\text{C}$  i 型ダイヤモンド層 3 と  $^{13}\text{C}$  p 型ダイヤモンド層 4 の発光側の側面に形成され、共振器を構成する Al 鏡、6 は Al 鏡 5 と反対側の側面に形成され、共振器を構成する Al 鏡、7 は  $^{12}\text{C}$  n 型ダイヤモンド層 2 上に形成された Au/Ti 電極、8 は  $^{13}\text{C}$  p 型ダイヤモンド層 4 上に形成された Au/Ti 電極、9 は電極 7 に接続された Al ワイヤ、10 は電極 8 に接続された Al ワイヤである。

#### 【0067】

以下に各ダイヤモンド層について順次説明する。

a) イオウ添加 n 型 CVD（Chemical Vapor Deposition；気相成長）層（ $^{13}\text{C}$  n 型ダイヤモンド層 2）

基板は、高圧合成単結晶ダイヤモンドで、（100）面研磨のものを使用する。マイクロ波 CVD 装置によるダイヤモンド合成を、MW 出力 500 W で、CH

4 濃度 1.0% ( $H_2$  希釈) の条件で行った。ガス化学純度は  $CH_4$  が 99.9999%、 $H_2$  が 99.99999%、 $^{13}C$  同位体純度が 99% である。S ソースは  $H_2S$  で、 $S/C$  5000 ppm である。温度は 900℃ で、成長時間は 100 min、膜厚は 1.0  $\mu m$  である。

#### 【0068】

b) 無添加 i 型 CVD 層 ( $^{12}C$  i 型ダイヤモンド層 3)

マイクロ波 CVD 装置によるダイヤモンド合成を、MW 出力 750 W で、 $CH_4$  濃度 0.025% ( $H_2$  希釈) の条件で行った。ガス化学純度は  $CH_4$  が 99.999%、 $H_2$  が 99.99999%、 $^{12}C$  同位体純度が 99.95% である。合成圧力は 25 Torr、温度は 870℃、成長時間は 12 h、膜厚は 0.1  $\mu m$  である。

#### 【0069】

c) ホウ素添加 p 型 CVD 層 ( $^{13}C$  p 型ダイヤモンド層 4)

マイクロ波 CVD 装置によるダイヤモンド合成を、MW 出力 750 W で、 $CH_4$  濃度 0.025% ( $H_2$  希釈) の条件で行った。ガス化学純度は  $CH_4$  が 99.999%、 $H_2$  が 99.99999%、 $^{13}C$  同位体純度が 99% である。B ソースは  $B(CH_3)_3$  で、 $B/C$  1000 ppm である。合成圧力は 25 Torr、温度は 870℃、成長時間は 118 h、膜厚は 1.5  $\mu m$  である。

#### 【0070】

d) エッチングは、RIE により 100  $\mu m$  角の pin 接合型ダイオードを形成する。

e) 共振器鏡形成は、フォトリソグラフィにより、pin ダイオードの 2 側面に Al 膜共振器鏡を形成した。

#### 【0071】

f) 電極は、Au コートした Ti (Au/Ti) を使用する。

Ti 成膜は、Ti ターゲットによるスパッタリングで形成した。条件は、Ar ガス流量が 30 ml/min、圧力が 5 mTorr である。基板温度が 200℃、電圧が 700 V、電流が 1 A とし、4 min で膜厚 500 Å の Ti を成膜した。



Au成膜は、Auターゲットによるスパッタリングで形成した。条件は、Arガス流量30ml/min、圧力5mTorr、基板温度200℃、電圧700V、電流1.5Aとし、10minで膜厚5000ÅのTiを成膜した。

#### 【0072】

g) 特性 (図3 参照)

こうして作製したpin接合型ダイヤモンド発光素子の室温における注入電流と発光強度の関係を図3に示す。電流量10mA (電流密度100Acm<sup>-2</sup>)以下では通常の自由励起子発光が観測されたが、これ以上の電流量ではEHPに基づく発光へとスペクトルが変化し、高効率な紫外発光が得られた。さらに電流量120mA以上では、発光強度が急激に増加し、レーザ動作が確認された。この時の電流密度は1.2KAcm<sup>-2</sup>であり、光波長は239nmであった。

#### 【0073】

上述した発光素子を構成する4層 (基板含む) の窒素濃度は全て10ppm以下、ホウ素濃度は100ppm以下である。なお、発光層である絶縁層に窒素ドーピングを行ったところ、結晶中の窒素濃度が10ppmまではEHP発光が観測されたが、15ppmではEHP発光は観測されなかった。また、絶縁層にホウ素ドーピングを行ったところ、ホウ素濃度が80ppmまではEHP発光が観測されたが、120ppmではEHP発光が観測されなかった。

#### 【0074】

##### [実施例2]

図4は、本発明におけるダイヤモンド高輝度紫外線発光素子の他の実施例を示す構成図で、具体的にはダイヤモンド同位体pn接合ダイオードで、EHD (電子-正孔液滴) を利用した場合の実施例を示している。図中符号11は、<sup>12</sup>Ci型ダイヤモンド基板 (基板兼ヒートシンク) で、12は<sup>12</sup>Ci型ダイヤモンド基板11上に形成されたn型ダイヤモンド層、13はn型ダイヤモンド層12上に形成されたp型ダイヤモンド層、14、15はダイヤモンド層の外側に設けられた外部共振器鏡である。pn接合によるキャリア空乏層付近が高密度相である発光層となる。

#### 【0075】

## a) リン添加 n 型 CVD 層 (n 型ダイヤモンド層 12)

基板は高圧合成単結晶ダイヤモンドで、(110) 面研磨を使用し、 $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$  である。マイクロ波 CVD 装置によるダイヤモンド合成を、MW 出力 500 W で、 $\text{CH}_4$  (天然同位体比) 濃度 1.0 % ( $\text{H}_2$  希釈) の条件で行った。ガス化学純度は  $\text{CH}_4$  が 99,999 %、 $\text{H}_2$  が 99,9999 % である。P ソースは  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  で、 $\text{P}/\text{C}$  1000 ppm である。温度は 900 °C、成長時間は 100 min、膜厚は 1.0  $\mu\text{m}$  である。

## 【0076】

## b) ホウ素添加 p 型 CVD 層 (p 型ダイヤモンド層 13)

マイクロ波 CVD 装置によるダイヤモンド合成を、MW 出力 750 W で、 $\text{CH}_4$  (天然同位体比) 濃度 0.025 % ( $\text{H}_2$  希釈) の条件で行った。ガス化学純度は  $\text{CH}_4$  が 99,999 %、 $\text{H}_2$  が 99,9999 % である。B ソースは  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  で、 $\text{B}/\text{C}$  1000 ppm である。温度は 870 °C、成長時間は 118 h、膜厚は 1.5  $\mu\text{m}$  である。

## 【0077】

## c) 共振器鏡設置

基板ごと (111) 面の劈開し、400  $\mu\text{m}$  角の p n 接合を有する発光素子を作製した。劈開面に平行に、誘電体多層膜コート平面鏡 2 個を 5 cm 間隔で設置した。全体を液体窒素冷却により、120 K に保持する。

## 【0078】

## d) 特性

こうして作製した p n 接合型ダイヤモンド発光素子に、Nd:YAG レーザの第 5 高調波 (波長 213 nm、パルス幅 40 ps) を、繰り返し周波数 10 Hz で照射した。励起強度 10 mJ/ショット (励起強度  $1.8 \times 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ ) 以下では、通常の自由励起子発光が観測されたが、これ以上の励起強度では EHD に基づく発光へとスペクトルが変化し、かつ発光の効率が向上した。さらに励起強度 80 mJ/ショット以上では、発光強度が急激に増加し、波長 240 nm でレーザ動作が確認された。

## 【0079】

上述した発光素子を構成する3層（基板含む）の窒素濃度は、全て10 ppm以下、ホウ素濃度は100 ppm以下である。なお、p層にホウ素ドーピングを行ったところ、ホウ素濃度が80 ppmまではEHD発光が観測されたが、120 ppmではEHD発光は観測されなかった。

#### 【0080】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、ダイヤモンド結晶を高密度励起することにより形成されたキャリア高密度相を発光機構としたので、高密度の励起と良質なダイヤモンドとの組み合わせによって、キャリア高密度層が安定に存在し、かつ従来の低密度な励起のものより高い発光効率が可能となった。

#### 【0081】

また、ダイヤモンドのキャリア高密度相は光学利得を持つことから、紫外線レーザとしての動作が可能となった。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

ダイヤモンドの高密度励起フォトルミネセンスのスペクトルを示す図である。

#### 【図2】

本発明のダイヤモンド高輝度紫外線発光素子の一実施例を示す構成図である。

#### 【図3】

実施例1におけるダイヤモンド高輝度紫外線発光素子の電流－発光強度特性を示す図である。

#### 【図4】

本発明におけるダイヤモンド高輝度紫外線発光素子の他の実施例を示す構成図である。

##### 【符号の説明】

- 1 12 Ci型ダイヤモンド基板（基板兼ヒートシンク）
- 2 13 Cn型ダイヤモンド層
- 3 12 Ci型ダイヤモンド層（発光層）
- 4 13 Cp型ダイヤモンド層

5, 6 Al 鏡

7, 8 Au/Ti 電極

9, 10 ワイヤ

11 12 Ci 型ダイヤモンド基板 (基板兼ヒートシンク)

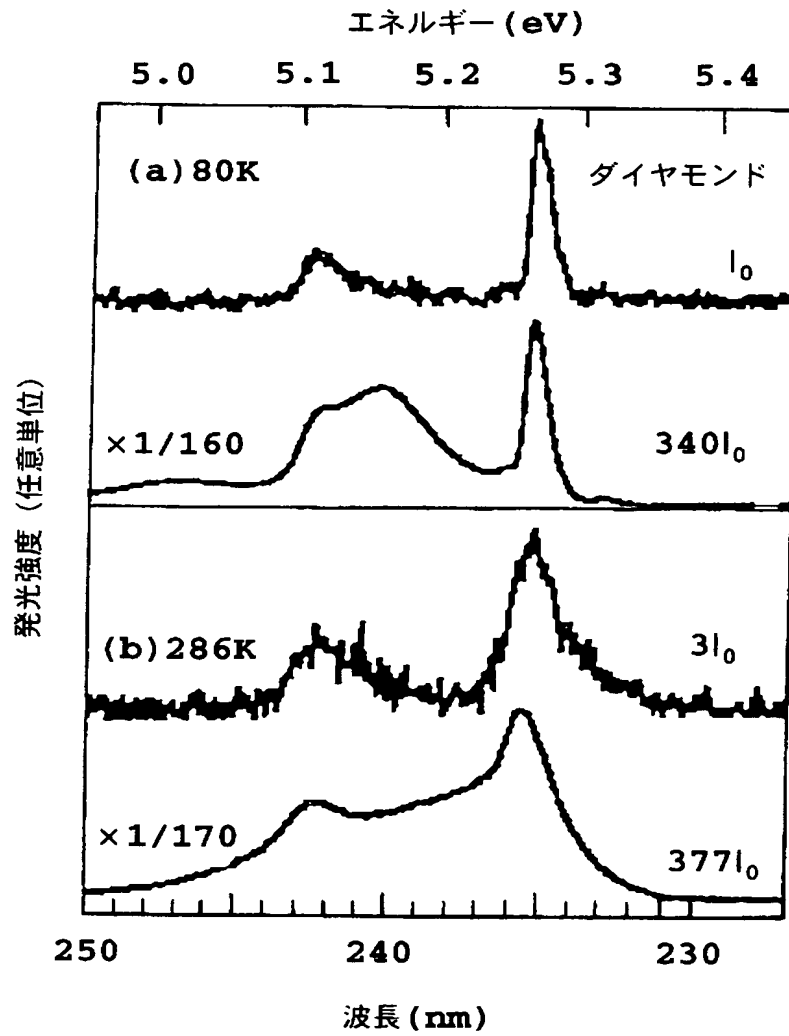
12 n 型ダイヤモンド層

13 p 型ダイヤモンド層

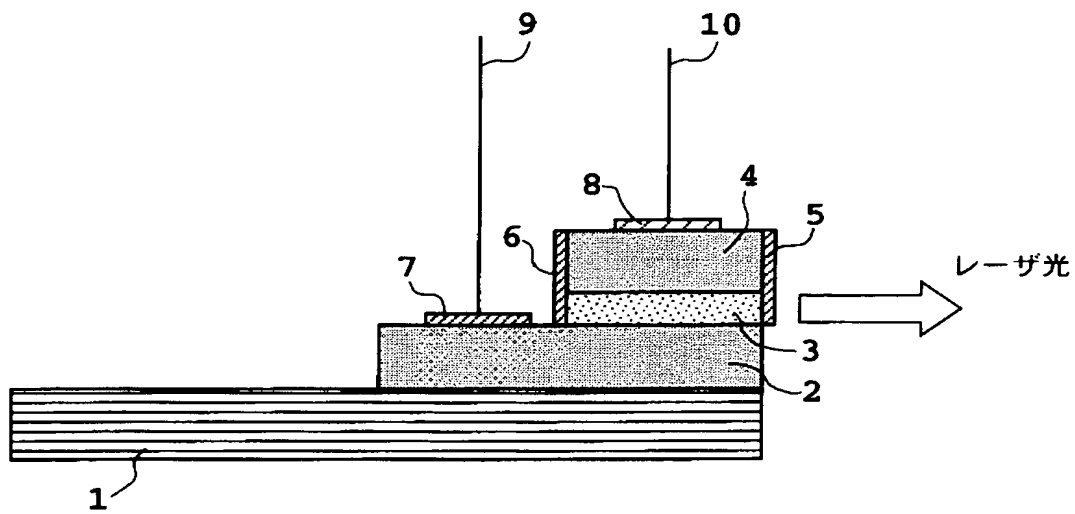
14, 15 外部共振器鏡

【書類名】 図面

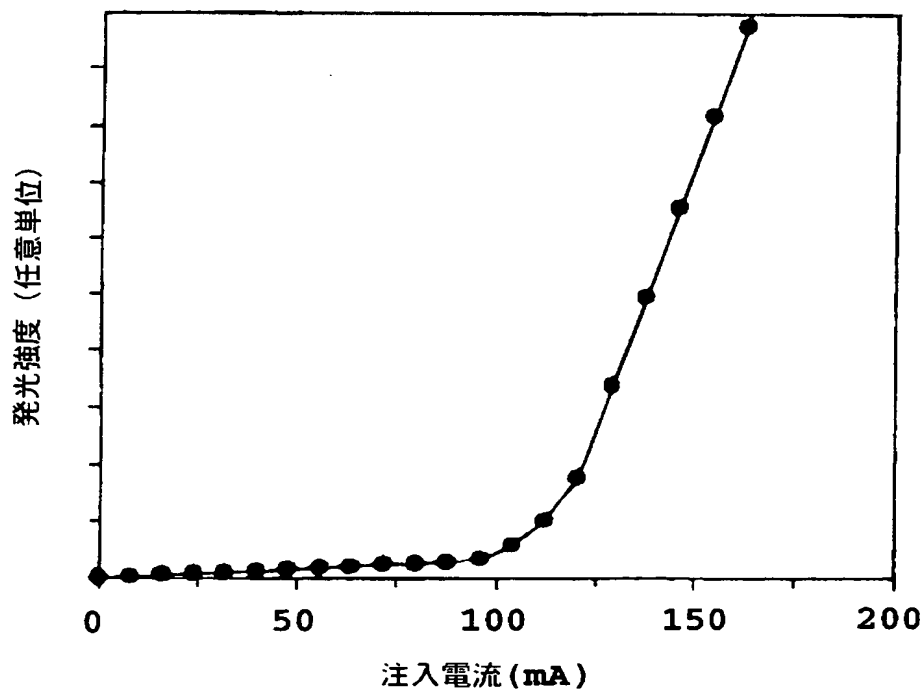
【図 1】



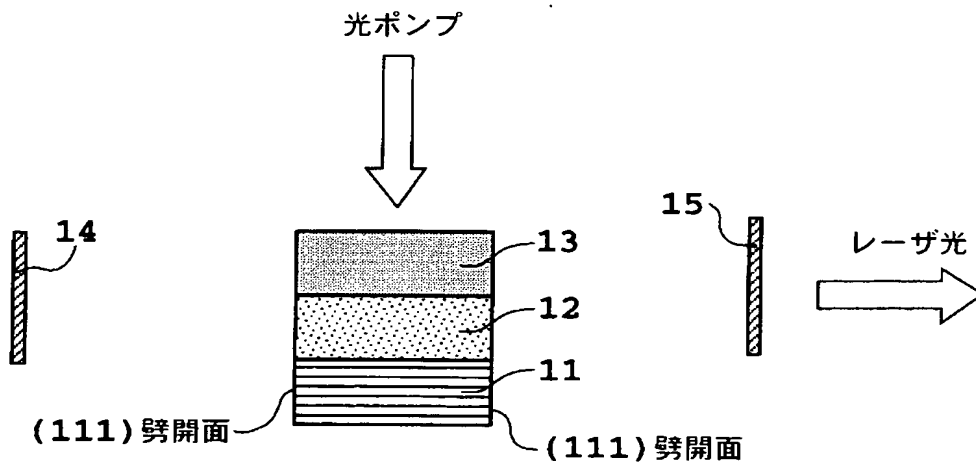
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ダイヤモンドのキャリア高密度相を発光機構としたダイヤモンド高輝度紫外線発光素子を提供すること。

【解決手段】 ダイヤモンド基板 1 と、ダイヤモンド基板 1 上に形成された第 1 のダイヤモンド層 2 と、第 1 のダイヤモンド層 2 上に形成され、発光層として機能する第 2 のダイヤモンド層 3 と、第 2 のダイヤモンド層 3 上に形成された第 3 のダイヤモンド層 4 と、第 1 のダイヤモンド層 2 上に形成された第 1 の電極 7 と、第 3 のダイヤモンド層 4 上に形成された第 2 の電極 8 とを備える。第 2 のダイヤモンド層 3 が、高密度励起することにより形成されたキャリア高密度相である。高密度の励起と良質なダイヤモンドとの組み合わせによって、キャリア高密度層が安定に存在し、かつ従来の低密度な励起のものより高い発光効率が可能となった。

【選択図】 図 2



特願 2 0 0 1 - 2 3 6 9 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 0 2 6 2 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区海岸 1 丁目 5 番 2 0 号  
氏 名 東京瓦斯株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 2 年 3 月 1 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都港区海岸 1 丁目 5 番 2 0 号  
氏 名 東京瓦斯株式会社